

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-111541

(43)Date of publication of application : 12.07.1982

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
// C07F 11/00
C07F 15/02
C07F 15/06

(21)Application number : 55-186993

(71)Applicant : ORIENT KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 27.12.1980

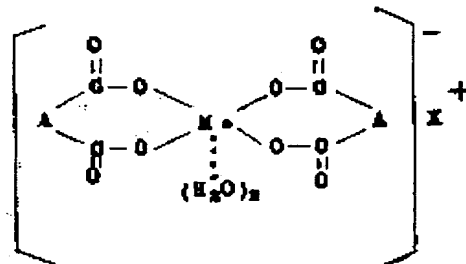
(72)Inventor : ISHIKAWA KAZUHIRO
KAWAGISHI YOJI
ISHIDA YUKIHIKO
OTSUKA MASAHIRO

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the heat stability and compatibility with a resin component by adding a metallic complex of an aromatic dicarboxylic acid forming an acid anhydride or a substitution product of the dicarboxylic acid.

CONSTITUTION: To a toner is added a Cr, Co, Fe or other metallic complex of an optionally substituted aromatic dicarboxylic acid forming an acid anhydride. The aromatic dicarboxylic acid includes phthalic acid, 4W9C alkylphthalic acid, phthalic acid tetrahalide, 2,3-naphthalenedicarboxylic acid, 4W9C alkyl-2,3-naphthalenedicarboxylic acid, 5,6,7,8-tetrahydro-2,3-naphthalenedicarboxylic acid and acid anhydrides thereof. It is estimated that the metallic complex is represented by the formula (where A is the aromatic residue of dicarboxylic acid, Me is a metal, and X is a counter ion).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭57-111541

⑫ Int. Cl.³
 G 03 G 9/08
 H C 07 F 11/00
 15/02
 15/06

識別記号

庁内整理番号
 6715-2H
 7311-4H
 7311-4H
 7311-4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月12日

発明の数 1
 審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ 静電荷像現像用トナー

⑮ 特 願 昭55-186993

⑯ 出 願 昭55(1980)12月27日

⑰ 発 明 者 石川和寿

奈良県北葛城郡広陵町寺戸329
 番地

⑱ 発 明 者 川岸洋司

八幡市八幡三本橋18-160

⑲ 発 明 者 石田幸彦

寝屋川市点野3-31-18

⑳ 発 明 者 大塚政洋

大阪市東成区大今里南6-16-15

㉑ 出 願 人 オリエント化学工業株式会社

大阪市旭区新森1丁目7番14号

㉒ 代 理 人 弁理士 伊藤隆宣

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

1 機無水物を形成するような芳香族ダイカルボン酸または置換基で置換された芳香族ダイカルボン酸の金属錯体を含むことを特徴とする、静電荷像現像用トナー。

2 芳香族ダイカルボン酸または置換基で置換された芳香族ダイカルボン酸の金属錯体の含有量が、樹脂100重量部に対して0.5～5重量部である、特許請求の範囲第1項記載の静電荷像現像用トナー。

3 金属錯体が、O₂錯体、O₃錯体またはM₂錯体である、特許請求の範囲第1項記載の静電荷像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真、静電記録及び静電印刷等における静電荷像を現像するための新規なトナーに関する。

元来、静電荷像を可視化する方法には、大別して、微細トナーを電絶絶縁性液体に分散させた現像剤を用いる液体現像方式、及びカスケード法、毛ブラシ法、磁気ブラシ法、パウダータラウド法などの、天然または合成樹脂に着色剤を分散させた微細トナー単独または被覆微細トナーと固体キャリアーと混合して用いる乾式現像方式がある。而して、これらの現像法に用いられる微細トナーは、現像される静電荷像の極性に依じて正または負の電荷が保有せしめられる。

トナーに電荷を保有せしめるためには、トナーの成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することも出来るが、この方法ではトナーの帯電性が小さいので、電圧によつて得られる画質はカブリ缺く、不明瞭なものとなる。そこで、所望の摩擦帯電性をトナーに付与するために、帯電性を付与する染料、油料、更には樹脂制御剤(トリブリン等)なるものを添加することが行われており、今日、当該技術分野で実用されている

特開昭57-111541(2)

ものとしては、トナーに正荷電を付与する場合には特公昭41-2427号公報等に表示されているニグロシン系等の油溶性染料があり、トナーに負荷電を付与する場合には特公昭45-2647, 8号公報等に表示されている如き含金属錯塩染料がある。

しかしながら、これらの荷電制御剤としての染料、顔料は構造が複雑で安定性に乏しく、例えば、機械的摩擦および衝撃、湿度条件の悪化、電気的衝撃および光照射等により分解または変質したり、その他樹脂膜内中において約150℃で分解するなど、荷電制御性が失れ易い。また染料、顔料の多くは、トナーの樹脂成分に対する相溶性が小さいため、トナー中に均一分散せしめることが困難であり、付与される荷電が不均一になり易く、その結果、現像によつて得られる画像にカブリを発生し不鮮明なものとなる。更に、使用初期には良好な現像特性を示しても、複写の回数が多くなるにつれて、染料、顔料が分解又は変質して、トナーの本来の

性能が失われてしまうという欠点が残る。

従来の染料、顔料の荷電制御剤の有する、いま一つの本質的欠陥は、有色物質であるために、特定の色相を有するトナー用には顔色又は実質的に顔色と見做し得る程度に淡色の荷電制御剤が必要であるという条件に違背する点にある。最近に至つて、この条件を満たすものとして、特開昭53-127726号公報にサリチル酸またはアルキルサリチル酸の金属錯体が開示されているが、該物質は熱安定性が低いため、トナーの樹脂成分に均一に溶解、分散させるための高温下において、樹脂膜内が充分出来ない。

本発明者は、熱安定性が良く、樹脂成分との相溶性が良好で、而も実質的に顔色と見做し得る物質で、トナーに負荷電を与えることが出来る化合物について鋭意研究した結果、酸無水物を形成するような芳香族ダイカルボン酸または置換基で置換された芳香族ダイカルボン酸の金属錯体、約言すれば、酸無水物を形成するような、置換基があつても良い芳香族ダイカルボン

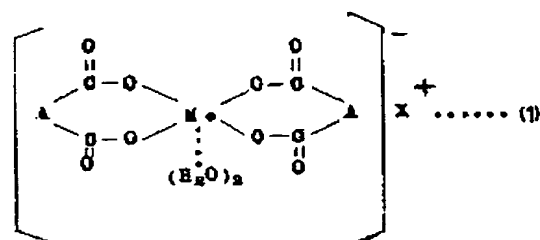
酸の金属錯化合物が、従来の含金属錯塩染料の荷電制御性能を消うことなく、樹脂成分と樹脂膜内が充分出来る程度に熱安定性が良好で、荷電制御剤としてトナーに用いられたときは、均質な帯電性粒子が得られ、耐久性の秀れたトナーを作り得ることを見出し、以て本発明を完成したのである。

本発明における、酸無水物を形成するような、置換基があつても良い芳香族ダイカルボン酸を例示すると、フタル酸、アルキル($C_4 \sim C_9$)フタル酸、テトラハロゲン化フタル酸、2,3-ナフタレンジイカルボン酸、アルキル($C_4 \sim C_9$)-2,3-ナフタレンジイカルボン酸、5,6,7,8-テトラハロゲン化-2,3-ナフタレンジイカルボン酸、5,6,7,8-テトラハロゲン化-2,3-ナフタレンジイカルボン酸、1,2-ナフタレンジイカルボン酸、アルキル($C_4 \sim C_9$)-1,2-ナフタレンジイカルボン酸、ナフタール酸、アルキル($C_4 \sim C_9$)-ナフタール酸、4,5-ジハロゲン化ナフ

タール酸、及びこれらの酸無水物があげられる。

本発明における金属錯体は、公知の方法によつて合成することが出来る。即ち、その概略を説明すると、ダイカルボン酸を水に分散、或は、メタノール、エタノールまたはエチルセロソルブ等に溶解し、金属付与剤をモル比で2:1になるよう混合する。次いで加温し、pH調整剤を加えてpHを調整し、更に100℃近くに数時間保つたのち、スラリーの場合は、そのまま戸取し、反応混合物が溶液の場合は、酸を含む水で稀釈して沈澱せしめ、戸取する。

上述の如くして得られた生成物は、次の一般式



特開57-111541(3)

(式中、Aは、ダイカルボン酸の置換基があつても良い芳香族残基を示し、M₀は、Or、O₀またはE₀を示し、Xは、対イオンを示す。)で表わされるものと推定される。

この場合における対イオンは、生成物の融解の条件によつて変更することが出来る。例えば、溶解前のpHを4以下となし、溶解後、pHが6〜7位になるまで洗浄すれば、対イオンは水素イオンであり、アルカリでpHを9〜10程度にすれば、アルカリ金属イオンとなり、更に各種アミンの塩酸塩で処理するならば、各種のアモニウム塩が得られる。金属付与剤としてはOr化合物、O₀化合物またはE₀化合物を用いることができ、これらの錯体は同様な荷電制御性質を持つが、E₀錯体は他に比してやや着色していた。ダイカルボン酸はトナー用樹脂への相溶性を考慮して各種のものが使用出来るが、混合して用いることもでき、その場合は、対称および非対称錯体の混合物となり、複雑な性能を持たせることができる。

重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロゼン、変性ロゼン、タルペン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、炭素化パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられ、これらの一種又は数種を混合して用いられる。また着色剤としては公知の多数の染料、顔料を用いることが出来るが、カラーコピー用トナーとして特に秀れているものとして、ベンジジンイエロー、キナクリドン、派フタロシアニンブルー等があげられる。

本発明の実験によれば、トナー製造にあつて、錯化合物の熱安定性を利用して従来より高温で樹脂との熔融混練を行う場合は、着色剤の耐熱性を考慮して、まず錯化合物と充分混練を

本発明トナーは、上記合金錯化合物の他に、公知のトナー用樹脂および着色剤を添加して成るが、該添加樹脂を例示すれば、ポリスチレン、ポリ-*p*-タロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-*p*-タロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクタチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレンのタロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共

行つてから温度を下げ、次いで着色剤を溶解、分散せしめるか、或いは、用いる樹脂と錯化合物との高濃度混合物を作り、その粉末をプレミックスに配合し使用すれば、トナー製造時の熔融混練温度を下げる事ができ、かつ均質で色調の鮮明なトナーを得ることができる。

本発明トナーについて、市販のBOMTRON B-81(オリエント化学工業社製、3,5-ジターシャリブチルサリチル酸のOr錯化合物)を含有したトナーと比較したところ、樹脂との相溶性が向上した調剤、極めて卓越した耐久性を有することが実証された。

即ち、内容積2/程度のカールミルボットに前記従来品及び各種本発明品を各別に入れ、毎分50回転速度のスピードでボットを回転させ、時間を通してトリボ電荷量、*V*-D特性を測定し、各種製品の耐久性を試験したところ、従来品に比して、本発明品は、何れも、トリボ電荷量及び*V*-D特性が非常に安定して、機械的攪拌に対して強い低低性を示し、約言すれば、

特開昭57-111541(4)

耐久性の非常に良好な長寿命の現像剤であることが実証され、本発明により、各種の樹脂を用いて耐久性の秀れたトナーを作り得ることが明らかとなった。加うるに、本発明トナーの主成分たる金属錯体は、無色または実質的に無色と見做し得るものである点においても顕著な効果を有することは、云うまでもない。

ちなみに、トナー成分中に添加される一般式(1)の金属錯体の量は、樹脂100重量部に対し、一般には0.1～10重量部で用いるが、好ましくは、0.5～5重量部である。

本発明トナーは、キャリアーと混合されて現像剤を形成するが、キャリアーとしては公知のものがすべて使用可能であり、例えば、鉄粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ及びこれらの表面を樹脂で処理したものなどがある。

以下実施例で、本発明の具体例を説明する。なお、実施例中において、重量部を部と略して記載する。

実施例1

1は途中僅かに変色したのみで安定であつた(350℃以上測定せず)。之に対して、前記の金属錯体染料 VALIFAST Blue[®] 3804 は、約330℃で発火した(外観黒色粉末のため加熱途中の変化は不明であつたが、溶剤に溶かしたところ染料の分解が認められた)。また BONTROM E-81 は途中ガスが発生し、徐々に変色、約340℃で発火した。

次に、該錯化合物-1を用いて、以下の如くトナーを調製した。

スチレン-ブチルメタクリレート共重合体

(三洋化成社製、ハイマーBBM73) 100部
カーボンブラック 5部

(キャボット社製、リーガル300R)

錯化合物-1 1部

をボールミルで均一に予備混合し、プレミックスを造粒する。次いで熱ロールで脱粒し、冷却後、連続振動ミルで粗粉砕し、ついでジェットミルを用いて微粉砕し、篩いて分級して3～15ミクロンの平均粒度を有するトナーを得た。

(フタル酸のクロム錯体の合成)

$\text{O}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}_2\text{H}$ の40多水溶液95gを水1000gに溶解し、これにフタル酸(無水フタル酸を加水分解し、酸で沈澱して得たもの)66.4gを加え、分散し、95℃に加熱する。次いで苛性ソーダ24gを水200gに溶かし、60分で滴下する。滴下後、95～97℃で3時間攪拌する。反応物は、うすい青緑色のスラリーとなり、pHは3.2であつた。50℃に冷却後、ろ過し、pHが6～7位迄水洗し乾燥した。結体の収量は68gであつた。(以下錯化合物-1と略称す)

熱安定性を比較のため、前記錯化合物-1並びに市販の荷電制御剤、例えば金属錯体染料の VALIFAST Blue[®] 3804(オリエント化学工業社製、O.I.アツツイブラック 63)および BONTROM E-81(オリエント化学工業社製、3,5-ジターシャリブチルサリチル酸のクロム錯化合物)をホフプレートにのせ加熱し変化を観察した。その結果、錯化合物-

このトナー5部と鉄粉キャリアー95部を混合して現像剤を調製した。トナーの初期トリボ電荷量は-12.3 $\mu\text{C/g}$ であつた。本品は、連続複写50,000枚後に於いても複写品質の低下はみられなかつた。

実施例2

(ナフタール酸のクロム錯体の合成)

ナフタール酸86.5gをエチルセロソルブ300gに溶かし、これに醋酸クロム(1Cr原子量として0.2当量)と尿素30gを加え、110～115℃で2時間攪拌する。反応混合物は青緑色がかつた澄明液となる。これを30℃に冷却し、55多塩酸60gを含む1lの水の中にあけると、淡青緑の沈澱が生成する。沈澱物をろ取し、pHが6～7になるまで水洗し、乾燥した。結体の収量は95gであつた(以下、錯化合物-2と略称す)。該錯化合物-2の熱安定性は、良好であつた(350℃以上測定せず)。

次に、該錯化合物-2を用いて、以下の如くトナーを調製した。

特開昭57-111541(6)

エポキシ樹脂 100部
(シエル化学社製、エポン1004)

銅フタロシアニン 4部

錯化合物-2 1部

の組成物を実施例1と同様に処理して黄色トナーを調製した。トナーのトリボ電荷量は $-11.2 \mu\text{C/g}$ であつた。本品は、連続複写50,000枚後に於いても複写品質の低下はみられなかつた。

実施例3

(テトラクロルフタル酸のクロム錯体の合成)

水1000gに苛性ソーダ20gを溶かし、エチレングリコール200gを加える。次にテトラクロル無水フタル酸143gを加え、95~98℃に加熱して溶かす。次いで濃度を保ちながら、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ の40%水溶液122.5g(上水200g)で稀めた溶液を40分で滴下し、更に20分攪拌したところ、灰緑色の沈殿が生じる。次いで、10%苛性ソーダ水溶液を滴下し、pH約3に調整した。苛性ソーダ約13gを用いた。更に

2時間 攪したのち、冷却し約50℃で戸通し、水洗、乾燥した。錯体の収量は140gであつた。該錯体の熱安定性は、良好であつた(350℃以上測定せず)。

実施例4

(フタル酸のコバルト錯体の合成)

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 47.6gを水1000gに溶解し、これにフタル酸66.4gを加え分散し、95℃に加熱する。次いで、35%アンモニア水60gを水200gに稀めて60分で滴下した。滴下後95~97℃で3時間攪拌すると、うす紫色の生成物が生ずる。これを塩酸でpH4に調整すると、ごくうすいバラ色の沈殿となる。室温まで冷却後沈殿を戸通し、水洗し、乾燥して、淡紫色の錯体60g得た。加熱中、青紫色に変色したが、これは、配位していた薬剤-水がはずれたことによるものと考えられる。何れにしても本錯体の熱安定性は、良好であつた(350℃以上測定せず)。

実施例5

(フタル酸の鉄錯体の合成)

実施例1の方法で、クロム化剤の代りに塩化オニウム(6水塩)54gを用いたほかは全く同様にして、褐色の錯化合物70g得た。該錯体の熱安定性は、良好であつた(350℃以上測定せず)。

実施例6

トナーの調製にあつて、まず、高濃度相溶物を次のように調製した。

スチレン-ブチルメタクリレート共重合物

(三洋化成社製、ハイマーSBM73) 100部

錯化合物-1 10部

をボールミルで均一に予備混合し、次いでニーダー中に仕込み、160~190℃で4時間攪拌し、冷却後、粉砕した。

次に、上記の如くして得られた高濃度相溶物を用いて、トナーを次のように調製した。

上記高濃度相溶物 11部

スチレン-ブチルメタクリレート共重合物

..... 90部

ベンジジンイエロー

..... 3部

をボールミルで均一に予備混合し、次いで熱ロールで比較的低速(140~150℃)で混練し、冷却後、連続攪動ミルで粗粉砕し、ついでジェットミルを用いて微粉砕し、篩いて分級し、3~15ミクロンの平均粒度を有する黄色トナーを得た。

このトナー5部と鉄粉キャリアー95部を混合して現像剤を調製した。本トナーの初期トリボ電荷量は $-11.7 \mu\text{C/g}$ であつた。本品は、連続複写50,000枚後においても鮮明な黄色の複写ができ、全く複写品質の低下はみられなかつた。

比較例1

次のようにしてトナーを調製した。

スチレン-ブチルメタクリレート共重合物

(三洋化成社製、ハイマーSBM73)

..... 100部

ベンジジンイエロー 3部

錯化合物-1 1部

特開昭57-111541(6)

をボールミルで均一に予備混合し、次いでニーダー中に仕込み、180℃で4時間混練し、冷却後、過統紙動ミルで粗粉砕し、ついでジェットミルを用いて3〜15ミクロンの平均粒度を有する黄色トナーを得た。このトナー5部と鉄粉キャリアー95部を混合して現像剤を調製した。本品の初期トリボ電荷量は $-9.5 \mu\text{C/g}$ であつて、複写画像はくすんだ黄色であつた。

比較例2

実施例1において錯化合物-1を含まないトナーを調製し、そのトナーを用いて現像剤を調製し、同様のテストを行つたところ、初期トリボ電荷量は $0.5 \mu\text{C/g}$ であり、初期複写において、すでにかぶりの多い、細線再現性の全くない画像であつた。

比較例3

実施例1における錯化合物-1の代わりに含金属錯塩染料VALIFAST Black[®]3804(オリエント化学工業社製、0.1%アシッドブラック 63)を用いたトナーで、現像剤を

調製し、同様のテストを行つたところ、初期複写は実施例1と同じ品質が得られたが、連続複写50,000枚から品質低下が認められた。

特許出願人 オリエント化学工業株式会社

代理人 弁理士 伊 藤 隆 宣